

Antimikrobielle Glasoberflächen von Glaspulvern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glasoberflächen von weitgehend inerten Glaspulvern und Glaskeramikpulvern.

5

Die antimikrobielle Wirkung von Silberionen ist gut bekannt und wird in unterschiedlichen Bereichen wie z. B. bei der Wasseraufbereitung (AgCl) oder im medizinischen Bereich eingesetzt. Silber wird hierbei für den Menschen als weitgehend unbedenklich eingestuft.

10

Silberhaltige Glaspulver werden z. B. in einer Reihe von Schriften als anorganische Biozide beschrieben. Hierbei handelt es sich in der Regel um Gläser mit geringer hydrolytischer Beständigkeit. Die Gläser neigen dazu sich zumindest teilweise in wässrigen Systemen aufzulösen oder aber sehr stark Ionen abzugeben.

15

So werden in US 5,290,544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen SiO_2 und sehr hohen B_2O_3 bzw. hohen P_2O_5 -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei frei werdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell.

20

25

Auch in JP-A-92178433A wird ein wasserlösliches Glaspulver mit $\text{SiO}_2 < 37$ Gew als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen > 1 Gew-% beschrieben.

30

In US 6,143,318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung in Kombinationen mit Cu, Silber und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um wasserlösliche Gläser, die niedrige SiO_2 -Konzentrationen und sehr hohen P_2O_5 -Gehalte aufweisen.

Antimikrobielle silberhaltige Borosilikatgläser bzw. Borophosphatgläser werden in den Schriften JP 10218637, JP08245240, JP 07291654, JP 03146436 JP2000264674, JP2000203876 beschrieben.

- 5 Aus der WO 03/018495 sind wasserunlösliche Silikatglaspulver bekannt geworden, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Gemäß der WO 03/018495 wird unter dem Begriff wasserlöslich verstanden, dass ein Grundglas einer Glaszusammensetzung sich nicht in Wasser auflöst, sondern nur die Oberfläche reaktiv mit dem umgebenden Wasser Ionen austauscht.

10

Aus der DE 100 17 701, EP 1 170 264 sowie der EP 0 220 333 sind Zusammensetzungen und Herstellbedingungen für Glaskeramiken bekannt geworden. Der Offenbarungsgehalt dieser Schriften, insbesondere betreffend die Zusammensetzungen sowie die Herstellbedingungen werden vollumfänglich in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung mitaufgenommen.

15

Die antimikrobielle Wirkung der aus der WO 03/018495 bekannten Gläser ist für manche Anwendungen, beispielsweise eine fungizide Wirkung in Kunststoffen, nicht ausreichend.

20

Auch gemahlene Glaskeramikpulver der Zusammensetzungen in den oben genannten Schriften zeigen, wenn man diese Glaskeramiken zu Glaspulvern mahlt eine nicht ausreichende antimikrobielle Wirkung.

25

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein wasserunlösliches Glaspulver, insbesondere ein Silikatglaspulver sowie ein Glaskeramikpulver zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine gegenüber herkömmlichen Glaskeramikpulvern und Silikatglaspulvern erhöhte antimikrobielle Wirkung auszeichnet sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Pulvers.

30

Erfindungsgemäß wird in einem ersten Aspekt die Aufgabe durch ein wasserlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gelöst, wobei das Silikatglaspulver Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO ₂	20 - 80
Na ₂ O	5 - 30
K ₂ O	0 - 5
P ₂ O ₅	0 - 15
B ₂ O ₃	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al ₂ O ₃	0 - 7
Fe ₂ O ₃	0 - 2

sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

- 5 Erfindungsgemäß enthalten die Glaspartikel wenigstens eine antimikrobielle Komponente, ausgewählt aus den Komponenten ZnO, AgO, CuO, CeO₂, GeO₂, TeO₂, in den oberflächennahen Bereichen der Glaspartikeln. Dies bedeutet, dass dort diese antimikrobiellen Komponenten angereichert sind und ihre Konzentration an der Oberfläche viel größer ist, als im Innern der Glaspartikel.

10

Das Glas enthält SiO₂ als Netzwerkbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 80 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so dass das Mahlen in wässrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist. Bei höheren Werten kann die Kristallisationsstabilität
15 abnehmen und die Verarbeitungstemperatur wird deutlich erhöht, so dass sich die Schmelz- und Heißformgebungseigenschaften verschlechtern.

Na₂O wird als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst.

20

Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na₂O-Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere in Verbindung mit einer Abnahme des SiO₂-Anteils, zu beobachten.

25

P_2O_5 ist ein Netzwerkbildner und kann die Kristallisationsstabilität erhöhen. Die Konzentrationen sollten nicht oberhalb von 15 Gew.-% liegen, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Silikatglases zu stark abnimmt. P_2O_5 verbessert die Oberflächenreaktivität der Gläser.

5

Besonders bevorzugt sind Gläser, die bis auf Verunreinigungen frei von P_2O_5 sind. Diese Gläser zeichnen sich durch eine besonders hohe Beständigkeit aus.

10

CaO verbessert die chemische Beständigkeit, insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig, um eine Auflösung des Glases in wässrigen Medien zu verhindern.

K_2O -Zugaben begünstigen die Austauschbarkeit des Natriums bzw. Kalium kann selber gegen H^+ -Ionen ausgetauscht werden.

15

Die Menge an Al_2O_3 kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden. ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den antimikrobiellen Effekt unterstützen. Bei geringen SiO_2 -Gehalten erhöht es die Kristallisationsstabilität.

20

25

Um die antimikrobielle Wirkung des schwach antimikrobiellen Grundglases oder der Glaskeramik zu erhöhen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, nach Herstellung von Partikeln des Grundglases oder der Glaskeramik, diese Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel mit antimikrobiellen Ionen, beispielsweise den Ionen Ag, Cu, Ce, Ge, Te, Zn in einem separaten Verfahrensschritt antimikrobiell auszurüsten.

30

Durch die nachträgliche Ausrüstung mit antimikrobiellen Ionen zeigt die Oberfläche der so ausgerüsteten Glas- oder Glaskeramikpartikel gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide, auf jeden Fall eine biostatische Wirkung. Gegenüber höheren Lebewesen treten keinerlei schädigende Wirkungen auf. Die mit einer antimikrobiellen Oberfläche gemäß der Erfindung versehenen

Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel sind insbesondere im Lebensmittelbereich, Medizinbereich, Haushaltsbereich einsetzbar.

- 5 Die Herstellung einer antimikrobiellen Oberfläche der Glas- oder Glaskeramikpartikel kann in einer ersten Ausführungsform der Erfindung mittels Ionenaustausch in Salzbädern erfolgen.

- 10 Bei Gläsern oder Glaskeramiken, die Alkalien oder aber auch Erdalkalien enthalten sind, können durch Ionenaustausch in flüssigen Salzbädern bei Temperaturen beginnend bei der Schmelztemperatur der Salzbäder bis nahe T_g antimikrobiell wirkende Ionen wie Ag, Cu, Zn, Sn in die Oberfläche der Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel eindiffundiert werden.

- 15 Bei alkalifreien Gläsern oder Glaskeramiken können auch einfache Diffusionsprozesse zur Einlagerung in der Oberfläche führen. Dies führt überraschender Weise ebenfalls zu hinreichend antimikrobiellen Oberflächen.

- 20 Durch unterschiedliche Temperaturzyklen können unterschiedliche Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden.

Auch durch Rücktausch in Salzbädern ohne antimikrobielle Ionen, z. B. Na-Nitrat können spezifische Wirkungen hinsichtlich Langzeitwirkung und -stärke erreicht werden.

- 25 Durch Temperungen nach dem Ionenaustausch können die antimikrobiellen Metallionen von der Oberfläche in das Innere des Glases diffundieren und sozusagen „vergraben“ werden.

- 30 Die antimikrobielle Wirkung kann mit Farbwirkungen durch z. B. Silberkolloide oder ionische Absorption ergänzt werden.

Für bevorzugte Anwendungen wird der Prozess so geführt, dass keine Verfärbung des Glases stattfindet und eine möglichst große Transmission, bevorzugt im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleistet bleibt.

- 5 Spannungen durch unterschiedliche thermische Dehnung des ionenausgetauschten und des nicht ausgetauschten Glas können auftreten. Dies kann in einer vorteilhaften Ausführungsform genutzt werden um z. B. ein chemisch vorgespanntes Glas mit einer antimikrobiellen Oberfläche zu erhalten.
- 10 Um hinreichende antimikrobielle Effekte zu erzielen sind bei den erfindungsgemäßen Ionenaustauschverfahren sehr kurze Behandlungszeiten hinreichend. Die Behandlungszeiten können unter 60 min, unter 10 min oder unter 5 min liegen.
- 15 Auch die Behandlungstemperaturen können im Fall der Schmelzbäder zwischen Temperaturen von 50°C oberhalb von T_g der Gläser bis hinunter zu den Schmelztemperaturen der Salzbäder erfolgen.
- 20 Neben Schmelzbädern können auch Schmelzpasten, beispielsweise AgCl-AgNO₃ und/oder ZnCl₂ und/oder ZnNO₃-haltige Pasten aufgetragen oder eingebrannt werden. Aufgetragene Pasten können nach der Temperung problemlos abgebürstet werden.
- 25 Durch geeignetes Schmelzen und Temperaturführung kann z. B. an der Oberfläche eine Austauschrate von bis nahezu 100 % erreicht werden.
- 30 In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung können statt einer Oberflächenreaktion mit Salzschnmelzen auch temperaturgesteuerte Oberflächenreaktionen mit anorganischen oder organischen antimikrobiellen Metallverbindungen direkt oder in Lösungen oder Suspensionen durchgeführt werden.

Die durch die mit Hilfe der vorgenannten Verfahren mit einer antimikrobiellen, insbesondere auch biozid ausgerüsteten Oberfläche versehenen Glas- oder Glaskeramikpulver können Glas- oder Glaskeramikpulver mit Partikelgrößen unter 1 µm bis hin zu Glaskügelchen mit mehreren Millimeter Durchmesser aufweisen.

5

Durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen, beispielsweise Temperaturzyklen, können unterschiedliche Tiefenprofile, d. h. Tiefenverteilungen der antimikrobiellen Ionen eingestellt werden.

- 10 Entsprechend behandelte Pulver können in Fall-, Rohr- oder Batchöfen kontinuierlich oder diskontinuierlich hergestellt werden

Alternativ kann eine antimikrobielle Ausführung des Glas- oder Glaskeramikpulvers mit Hilfe von Suspensionen erfolgen. Die eingesetzten

- 15 Suspensionen können hierbei auch Festkörperpartikel wie antimikrobielle Gläser oder Keramiken enthalten, die im thermischen Prozess aufgesintert werden und bei genügend hoher Konzentration eine kompakte Oberflächenschicht ausbilden können.

- 20 Nanopartikel von z. B. TiO_2 , ZnO , CeO_2 in der Suspension, die zur antimikrobiellen Ausrüstung verwandt wird, können ebenfalls enthalten sein. Bevorzugt sind beispielsweise TiO_2 -Partikel zur Erzielung einer photokatalytisch aktiven Oberfläche, von der eine antimikrobielle Wirkung ausgeht. Auch bei Verwendung von ZnO -Nanopartikeln wird eine antimikrobielle Oberfläche erhalten.

25

Das Einbrennen der Schicht auf die Glaspulver kann durch herkömmliches Tempern in widerstands- oder gasbeheizten Öfen oder mit IR-Strahlungsheizung oder mit Hilfe von Laserstrahlung (z. B. CO_2 -Laser, Neodym YAG-Laser) erfolgen. Die Laserwellenlängen und Leistungen müssen entsprechend geeignet

30 ausgewählt werden.

Neben dem Aufbringen der Metallverbindungen in Schmelzen, Lösungen und Suspensionen können auch Polymere z. B. in Form von Folien auf die Oberfläche

der Glaspartikel oder Glaskeramikpartikel gebracht werden und dann durch thermische Aktivierung z. B. mittels Lasern, z. B. CO₂-Laser, falls notwendig auch ortsaufgelöst die Metallionen eindiffundiert und gegebenenfalls auch reduziert werden.

5

Mittels Laser oder anderen Strukturierungverfahren können auch definierte antimikrobielle Strukturen auf die Oberflächen aufgebracht werden. Diese können z. B. im Bereich der Biotechnologie eingesetzt werden.

10 Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können wie zuvor beschrieben auch die Oberflächen von Glaskeramikpulvern mit einer antimikrobiellen Wirkung versehen werden.

15 Die Glaskeramikpulver können sowohl vor als auch nach der Keramisierung den Prozess zur antimikrobiellen Ausrüstung durchlaufen.

Als Glaskeramiken sind besonders bevorzugt solche, wie in der DE 100 17 701, der EP 1 170 264 oder der EP 0 220 333 beschrieben.

20 Insbesondere ist die Erfindung ohne Beschränkung hierauf für ein Glaskeramikpulver geeignet, wobei das Ausgangsglas die nachfolgende Zusammensetzung umfasst (in Gew-% auf Oxidbasis):

25	SiO ₂	55 – 69
	Al ₂ O ₃	19 – 25
	P ₂ O ₅	0 – 1,0
	TiO ₂	1,0 – 5,0
	ZrO ₂	0,5 – 2,5
30	Li ₂ O	3,0 – 4,0
	Na ₂ O	0 – 1,0
	K ₂ O	0 – 0,6
	Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 – 1,0
	MgO	0 – 1,5
35	CaO	0 – 0,5
	SrO	0 – 1,0

BaO	0 – 2,5
Σ CaO + SrO + BaO	0,2 – 3,0
ZnO	1,0 – 2,2

- 5 sowie gegebenenfalls Läutermittel wie As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 und/oder Sulfat bzw. Chlorid Verbindungen in üblichen Mengen.

Ganz besonders bevorzugt sind Ausgangsglaszusammensetzungen in nachfolgendem Zusammensetzungsbereich:

10

SiO_2	66 – 68
Al_2O_3	19 – 25
TiO_2	2,0 – 3,0
ZrO_2	1,0 – 2,5

15

Li_2O	3,0 – 4,0
Na_2O	0 – 1,0
K_2O	0 – 0,6
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2 – 1,0

20

MgO	0 – 1,5
CaO	0 – 0,5
SrO	0 – 1,0
BaO	0 – 1,0
ZnO	0 – 2,0

- 25 Durch Temperung bei $1000 - 1100^\circ\text{C}$ für eine Haltezeit von 30 – 10 Minuten wird das kristallisierbare Glassystem $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, das vorzugsweise die oben angegebenen Zusammensetzung aufweist nach Herstellung eines Glasblockes zu einer Glaskeramik keramisiert.

- 30 Der keramisierte Glaskeramikblock wird z. B. mit einer antimikrobiellen Lösung gemahlen und das so erhaltene Glaskeramikpulver damit antimikrobielle ausgerüstet, wie unten anhand der Ausführungsbeispiele für Silicatgläser beschrieben.

Auf die Glas- oder Glaskeramikpartikel kann die in antimikrobiellen Ionen enthaltene Lösung auch aufgesprüht, gewalzt oder gedruckt werden.

- Die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen
- 5 Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, können beispielsweise sein:

- Ag-Chlorid
- Ag-Nitrat
- 10 Ag-Oxid
- Ag
- Ag-organische Verbindungen
- Ag-anorganische Verbindungen
- 15 Cu-Oxid
- Zn-Oxid
- Zn-Nitrat
- Zn-Chlorid
- Cu-, Zn-organische Verbindungen
- 20 Cu-, Zn-anorganische Verbindungen

- sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw.
- 25 Suspension stabil sind.

Auch sind Kombinationen der antimikrobiellen Substanzen möglich.

- Zinkverbindungen weisen gegenüber Ag-Verbindungen den Vorteil auf, dass sie
- 30 nicht zu einer signifikanten Verfärbung der Glasoberflächen führen.

Unter Glas- oder Glaskeramikpartikeln werden Kugeln, Fasern, Granulat, Flakes etc. verstanden.

Bevorzugt kann die antimikrobielle Ausrüstung einer im Prinzip inerten Glasmasse auch beim Mischen bzw. Mahlen der Glasmasse zu Glaspartikeln erfolgen, beispielsweise indem man die im Wesentlichen inerte Glasmasse eines

- 5 wasserunlöslichen Silikatglases nach dem Schmelzen in einer entsprechenden Lösung oder Suspension, z. B. in einer wässrigen Silbernitratlösung, mahlt und anschließend trocknet oder brennt, so dass eine mehr oder weniger feste Verbindung zwischen antimikrobiellen Substanzen und dem Trägerglas gebildet wird.

10

Bei Glaskeramiken kann eine antimikrobielle Ausrüstung ebenfalls dann erfolgen, wenn man den Glaskeramikblock zu Glaskeramikpulver mahlt bzw. mischt.

15

Das Trocknen kann z. B. in Form von Gefrier-, Mikrowellen- oder Ofentrocknung durchgeführt werden. Das Brennen kann z. B. kontinuierlich oder diskontinuierlich in Fallöfen, Gasöfen, Kammeröfen, Drehrohröfen, Mikrowellenöfen, Strahlungsöfen erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

In Tabelle 1 ist ein Beispiel für eine Glaszusammensetzung angegeben, die mit einer antimikrobiellen Oberfläche durch Ionenaustausch in der Lösung ausgerüstet wird.

Tabelle 1:

	Ausf 1
SiO ₂	71,2
Al ₂ O ₃	0,35
CaO	9,6
MgO	4,0
Fe ₂ O ₃	0,1
Na ₂ O	14,1
K ₂ O	0,05

Bei dem in Tabelle angegebenen Glas handelt es sich um ein Kalknatronglas, das die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung in Gew.-% aufweist.

Das in Tabelle 1 angegebene Glas wurde einmal in einer inerten Lösung, d. h. in Wasser, aufgemahlen. Dieses Glaspulver diente hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität als Vergleichsprobe.

Um die erhöhte antimikrobielle Wirkung durch die erfindungsgemäße antimikrobielle Ausrüstung nachzuweisen, wurde das Glas aus Tabelle 1 zum einen in einer Zinknitratlösung gemahlen und in einer weiteren Ausgestaltung in einer Silbernitratlösung.

Zunächst soll die Herstellung einer antimikrobiellen Ausrüstung mit Zink-Ionen beschrieben werden.

5 Hierzu wurden 200 g eines Glases gemäß Tabelle 1 in 100 g einer 5 %igen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben und für zwei Stunden in einem kleinen Mahlbehälter gemahlen bzw. gemischt.

Sodann wurde die erhaltene Lösung mit den Glaspartikeln für 19 Stunden im Kühllofen bei 100°C getrocknet.

10

Die vorgetrocknete Probe wurde dann für 100 min bei 240°C gesintert, so dass die Zn-Ionen in die Oberfläche der Glasteilchen mit Alkaliionen austauschen bzw. eindiffundieren können.

15

Tabellarisch ist die Verfahrensführung in nachfolgender Tabelle 2 zusammengefasst.

Die mit einer antimikrobiellen Oberfläche umfassend Zn-Ionen ausgerüsteten Glaspartikel sind als Probe C gekennzeichnet.

20

Neben der Ausrüstung mit Zn wurden auch Glaspartikel mit Ag antimikrobiell ausgerüstet. Die Verfahrensführung hierfür ist in Tabelle 3 angegeben.

25

Hierfür wurde ein weitgehend inertes Glas mit einer Zusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 nach dem Schmelzen in einer AgNO_3 -Lösung gemahlen. Hierbei wurde eine Masse von 200 g des Glaspulvers zu 100 g 5%iger AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen. Dies betrifft Probe D. In Probe E wurden 200 g einer Glasmasse gemäß Tabelle 1, Ausgangsbeispiel 1, mit 10 g 5 %iger AgNO_3 -Lösung für zwei Stunden gemahlen. Bei Probe F wurden 30 200 g Glasmasse gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 zu 100 g 0,5 %iger AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen.

Bei Probe G wurden 200 g einer Glasmasse der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1, Ausführungsbeispiel 1 zu 10 g einer 0,5 %igen AgNO_3 -Lösung gegeben und für zwei Stunden gemahlen.

- 5 Bei allen Proben D, E, F sowie G wurde nach dem Mahlen die Lösung umfassend die gemahlenen Glaspartikel für 19 Stunden bei 100°C vorgetrocknet, so dass im Wesentlichen das wässrige Lösungsmittel verdampfen konnte und daran anschließend für 100 min bei 240°C getrocknet bzw. gesintert.

- 10 In der Tabelle 4 geht die antimikrobielle Wirkung der unterschiedlichen Proben hervor.

Hierbei wurde die keimtötende Wirkung des Glaspulvers in unterschiedlichen Zusammensetzungen bei den Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*

15 untersucht.

- Der Startwert bei 0 Stunden bezeichnet für sämtlichen Proben die Anzahl der Bakterien, die in das Nährmedium anfänglich hineingegeben wurden. Die Werte
- 20 bei 48 Stunden, 7 Tagen, 14 Tagen, 21 Tagen, 28 Tagen bezeichnen die Anzahl der Keime, die nach Zugabe des Silicatglaspulvers in einer Konzentration von 1 Gew.-% zur Nährlösung für die Probe A und 0,1 Gew.-% Glaspulver zur Nährlösung der Probe B aufgefunden wurden. Die Proben A und B beschreiben Silicatglaspulver, die nicht nachträglich antimikrobiell ausgerüstet wurden. Diese
- 25 Proben stellen die Vergleichsproben dar. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, zeigen die Vergleichsproben nur eine schwache antimikrobielle Wirkung.

Durch die nachträgliche Ausrüstung mit Zn oder Ag-Ionen wird die antimikrobielle Wirksamkeit wie nachfolgend beschrieben erhöht.

- 30 Der mittlere Partikeldurchmesser sämtlicher in Tabelle 4 angegebener Glaspulver betrug $4\text{ }\mu\text{m}$.

Die Proben C.1 und C.2 bezeichnen Glaspulver, die mit einer $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gemäß Tabelle 2 Probe C behandelt wurden und in einer Konzentration von 1 Gew.-% für die Probe C.1 in eine Nährlösung gegeben wurden. Wie deutlich zu erkennen, wird für die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*,
5 *Staphylococcus aureus* eine antimikrobielle Wirkung festgestellt, da diese Bakterien nach 14 Tagen vollständig abgetötet waren, ergebend in der entsprechenden Tabelle einen Wert von 0.

10 Gibt man nur 0,1 Gew.-% eines Glaspulvers, das gemäß Probe 4 in Tabelle 2 mit dem antimikrobiellen Ion Zink ausgerüstet wurde, in die Nährlösung, so ist der antimikrobielle Effekt etwas schwächer, für die Bakterien *Escherichia coli* und *Pseudomonas aeruginosa* wird jedoch ebenfalls eine vollständige Keimabtötung, ergebend einen Wert von 0 in Tabelle 4 erreicht.

15 Wie aus Tabelle 4 für die Proben D.1 und D.2 hervorgeht, kann durch die Ausrüstung von weitgehend inerten Glaspulvern mit Ag-Ionen eine sehr starke keimabtötende Wirkung erreicht werden.

20 Probe D.1 beschreibt ein gemäß Tabelle 3, Probe D in einer 5 %igen AgNO_3 -Lösung ausgerüstetes Glaspulver. Dieses Glaspulver gemäß Probe D wurde in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% in eine Nährlösung umfassend die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger* gegeben.

25 Wie aus Tabelle 4 zu entnehmen, wird bereits bei einer geringen Konzentration von nur 0,1 Gew.-% des antimikrobiellen Glaspulvers gemäß Probe D eine Keimabtötung für die Bakterien *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* nach 7 Tagen erreicht. Gibt man Probe D in einer Konzentration von 1,0 Gew.-% der Nährlösung zu, so kann die keimabtötende
30 Wirkung bereits nach 48 Stunden für alle untersuchten Bakterien nachgewiesen werden.

Durch die Erfindung ist es erstmals möglich, sehr kostengünstig und in großer Menge herzustellende Kalknatrongläser, die zur Klasse der wasserunlöslichen Silikatgläser zählen, mit einer erhöhten antimikrobiellen Wirkung auszurüsten.

- 5 Durch die nachträgliche antimikrobielle Ausrüstung ist es möglich, durch entsprechende Wahl der Konzentrationen, der Vortrocken- und der Temperbedingungen, die antimikrobielle Wirkung eines Glaspulvers gezielt einzustellen.

Tabelle 2: Bedingungen für ein mit Zn-Ionen ausgerüstetes Glaspulver gemäß

10

Tabelle 1

Probe	Glaspulver		Zn(NO ₃) ₂ -Lösung		mischen/ mahlen	vortrocknen		Tempern	
	Glas-Typ	Masse	Konz.	Masse	Zeit	Zeit	Temp.	Dauer	Temp.
C	Ausf. 1	200g	5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C

Tabelle 3: Bedingungen für ein mit Ag-Ionen ausgerüstetes Glaspulver gemäß

15

Tabelle 1

Probe	Glaspulver		Ag(NO ₃)-Lösung		mischen/ mahlen	vortrocknen		Tempern	
	Glas-Typ	Masse	Konz.	Masse	Zeit	Zeit	Temp.	Dauer	Temp.
D	Ausf. 1	200g	5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C
E	Ausf. 1	200g	5%	10g	2h	19h	100°C	100min	240°C
F	Ausf. 1	200g	0,5%	100g	2h	19h	100°C	100min	240°C
G	Ausf. 1	200g	0,5%	10g	2h	19h	100°C	100min	240°C

Tabelle 4: Keimtötende Wirkung verschiedener Glaspulverproben in Nährlösung
enthaltend Keime

Probe A:

- 5 mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 µm, Konzentration des Glaspulvers in wässriger Lösung: 1 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung , Vergleichsprobe ohne Silber

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	500+	64,000 +	700 +	118,000 +	160,000 +
7 Tage	< 100 +	2,000 +	< 100 +	80,000 +	120,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	80,000 +	120,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	80,000 +	160,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	72,000 +	140,000 +

Probe B:

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des Glaspulvers in wässriger Lösung: 0,1 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung,

5 Vergleichsprobe ohne Silber

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	50,000 +	145,000 +	26,000 +	327,000 +	280,000 +
7 Tage	< 1 mill. +	136,000 +	1000 +	182,000 +	300,000 +
14 Tage	< 1 mill. +	218,000 +	100 +	100,000 +	300,000 +
21 Tage	5 mill. +	227,000 +	< 100 +	54,000 +	400,000 +
28 Tage	9 mill. +	309,000 +	0 -	48,000 +	400,000 +

Probe C.1 :

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des
 Glaspulvers: 1,0 Gew.-% Pulver in wässriger Keimlösung, Probe mit Zink-Ionen
 gemäß Tabelle 2

5

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	< 100 +	< 100 +	< 100 +	500 +	100,000 +
7 Tage	0 -	0 -	< 100 +	< 100 +	80,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	400 +	26,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	100 +	26,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	< 100 +	18,000 +

Probe C.2

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des
 Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 0,1 Gew.-%, Probe mit Zink-Ionen gemäß

5 Tabelle 2

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	< 100 +	< 100 +	127,000 +	140,000 +
7 Tage	0 -	0 -	< 100 +	119,000 +	100,000 +
14 Tage	0 -	0 -	< 100 +	31,000 +	80,000 +
21 Tage	0 -	0 -	< 100 +	25,000 +	70,000 +
28 Tage	0 -	0 -	< 100 +	1.6 mill. +	100,000 +

Probe D.1 :

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 1,0 Gew.-%, Probe mit Silber-Ionen gemäß Tabelle 3

5

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	0 -	< 100 +	< 100 +	80,000 +
7 Tage	0 -	0 -	0 -	2900 +	40,000 +
14 Tage	0 -	0 -	0 -	100 +	26,000 +
21 Tage	0 -	0 -	0 -	200 +	26,000 +
28 Tage	0 -	0 -	0 -	200 +	30,000 +

Probe D.2

Mittlerer Teilchendurchmesser des Glaspulvers: 4 μm , Konzentration des Glaspulvers in wässriger Keimlösung: 0,1 Gew.-%, Probe mit Silber-Ionen gemäß

5 Tabelle 3

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0h	280 000	320 000	350 000	290 000	280 000
48h	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
7 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
14 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
21 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -
28 Tage	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -

Patentansprüche

1. Wasserunlösliches Silikatglaspulver, wobei das Silikatglaspulver
Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis
aufweist:

SiO_2	20 - 80
Na_2O	5 - 30
K_2O	0 - 5
P_2O_5	0 - 15
B_2O_3	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al_2O_3	0 - 7
Fe_2O_3	0 - 2

sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Glaspartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten

ZnO

AgO

CuO

CeO_2

GeO_2

TeO_2

enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen
der Glaspartikel angereichert sind.

2. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächennahen Bereiche die
Komponenten in einer Konzentration > 100 ppm und < 8 Gew.-% enthalten.

3. Wasserunlösliches antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO_2	38 – 65
Na_2O	10 – 30
P_2O_5	4 – 15
B_2O_3	0 – 3
CaO	10 – 30

5

4. Wasserunlösliches antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

10

SiO_2	50 - 80
Al_2O_3	0 - 1
CaO	4 - 15
MgO	0 - 8
Fe_2O_3	0 - 2
Na_2O	5 - 20
K_2O	0 - 2

5. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Partikel des Glaspulvers $< 100 \mu\text{m}$, $< 50 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ ist.

15

6. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silikatglaspulver nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel mit einer Größe $< 5 \mu\text{m}$ durch Attritionsmahlung des Glases in Wasser erhalten werden können.

20

7. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen antimikrobiellen Silikatglaspulvern umfassend die nachfolgenden Schritte:

ein Silikatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

SiO_2	20 - 80
Na_2O	5 - 30
K_2O	0 - 5
P_2O_5	0 - 15
B_2O_3	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al_2O_3	0 - 7
Fe_2O_3	0 - 2

- 5 sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen wird erschmolzen,
danach wird das Silikatglas zu Glaspartikeln zerkleinert,
die Glaspartikel werden mit einer oder mehrerer der nachfolgenden Ionen

	Zn
10	Ag
	Cu
	Ce
	Ge
	Te

- 15 durch einen oder mehrere nachfolgende Verfahrensschritte

- Ionenaustausch in Salzbadern
- Aufbringen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
- Einbrennen von salzhaltigen Pasten

- 20 antimikrobiell ausgerüstet.

- Einbrennen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
- Zerkleinern des Silikatglases zu Glaspartikeln in metallhaltigen, insbesondere wässrigen Lösungen und Suspensionen antimikrobiell ausgerüstet.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass

die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, eine oder mehrere der nachfolgenden Verbindungen umfassen:

- 5 Ag-Chlorid
- Ag-Nitrat
- Ag-Oxid
- Ag
- Ag-organische Verbindungen
- 10 Ag-anorganische Verbindungen
- Cu-Oxid
- Zn-Oxid
- Zn-Nitrat
- Zn-Chlorid
- 15 Cu-, Zn-organische Verbindungen
- Cu-, Zn-anorganische Verbindungen

- sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei
- 20 Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der nachfolgenden Ionen Zn, Ag, Cu, Ce, Ge, in den
- 25 oberflächennahen Bereichen der Glaspartikel angereichert sind.
- 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers $< 100 \mu\text{m}$, $< 50 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ ist.
- 30 11. Verwendung von Glaspulvern mit antimikrobieller Glasoberfläche hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Lebensmittelbereich.

12. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Haushalt.
- 5 13. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 in Pharmazie und Biotechnologie.
14. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Pflege.
- 10 15. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Displays.
16. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich der Medizintechnik.
- 15 17. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 im Bereich von Krankenhäusern und Praxen.
18. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10 als Glasböden in Kühlgeräten, insbesondere Kühlschränken.
- 20 19. Glaskeramikpulver, wobei das Glaskeramikpulver Glaskeramikpartikel umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 die Glaskeramikpartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten

ZnO

AgO

CuO

30

CeO₂

GeO₂

TeO₂

enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen der Glaskeramikpartikel angereichert sind.

- 5 20. Glaskeramikpulver gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächennahen Bereiche die Komponenten in einer Konzentration > 100 ppm und < 8 Gew.-% enthalten.

- 10 21. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsglaszusammensetzung der Glaskeramik in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO_2	55 - 69
Al_2O_3	19 - 25
P_2O_5	0 - 1,0
TiO_2	1,0 - 5,0
ZrO_2	0,5 - 2,5
Li_2O	3,0 - 4,0
Na_2O	0 - 1,0
K_2O	0 - 0,6
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2 - 1,0
MgO	0 - 1,5
CaO	0 - 0,5
SrO	0 - 1,0
BaO	0 - 2,5
$\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	0,2 - 3,0
ZnO	1,0 - 2,2

- 15 22. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsglaszusammensetzung in der Glaskeramik in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO_2	66 - 68
Al_2O_3	19 - 25
TiO_2	2,0 - 3,0
ZrO_2	1,0 - 2,5

Li ₂ O	3,0 – 4,0
Na ₂ O	0 – 1,0
K ₂ O	0 – 0,6
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 1,0
MgO	0 – 1,5
CaO	0 – 0,5
SrO	0 – 1,0
BaO	0 - 1,0
ZnO	0 – 2,0

23. Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Partikel des Glaskeramikpulvers < 100 µm, < 50 µm, < 20 µm, vorzugsweise < 5 µm, besonders bevorzugt < 2 µm ist.

24. Glaskeramikpulver nach Anspruch einem der Ansprüche 19 - 23, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel mit einer Größe < 5 µm durch Attrito-Mahlung des Glases in Wasser erhalten werden können.

25. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Glaskeramikpulvern umfassend die nachfolgenden Schritte:
es wird ein Ausgangsglas erschmolzen,
danach wird das Ausgangsglas zu einer Glaskeramik keramisiert
danach wird die Glaskeramik zu Glaskeramikpartikeln zerkleinert,
die Glaskeramikpartikel werden mit einer oder mehrerer der nachfolgenden Ionen

Zn

Ag

Cu

Ce

Ge

Te

durch einen oder mehrere nachfolgende Verfahrensschritte

- Ionenaustausch in Salzbädern
 - Aufbringen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
 - Einbrennen von metallhaltigen Lösungen und Suspensionen
 - Einbrennen von salzhaltigen Pasten
- 5 - Zerkleinern der Glaskeramik zu Glaskeramikpartikeln in metallhaltigen, insbesondere wässrigen Lösungen und Suspensionen
- antimikrobiell ausgerüstet.
- 10 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Schmelzen, Lösungen und Suspensionen enthaltenen Zusammensetzungen, die Träger von Ag, Zn oder Cu sind, eine oder mehrere der nachfolgenden Verbindungen umfassen:
- 15 Ag-Chlorid
 Ag-Nitrat
 Ag-Oxid
 Ag
 Ag-organische Verbindungen
- 20 Ag-anorganische Verbindungen
 Cu-Oxid
 Zn-Oxid
 Zn-Nitrat
 Zn-Chlorid
- 25 Cu-, Zn-organische Verbindungen
 Cu-, Zn-anorganische Verbindungen
- sowie sämtliche andere Verbindungen, umfassend insbesondere alle Salze von antimikrobiell wirksamen Ionen, wie z. B. Ag, Cu, Zn, Sn, die bei
- 30 Raumtemperatur bzw. bis zur Temperatur der Temperung oder in der aufgetragenen Lösung bzw. Suspension stabil sind.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere der nachfolgenden Ionen Zn, Ag, Cu, Ce, Ge in den oberflächennahen Bereichen der Glaskeramikpartikel angereichert sind.
- 5 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaskeramikpartikel des Glaskeramikpulvers $< 100 \mu\text{m}$, $< 50 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 5 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ ist.
- 10 29. Verwendung von Glaskeramikpulvern mit antimikrobieller Glaskeramikoberfläche hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Lebensmittelbereich.
- 15 30. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Haushalt.
31. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 in Pharmazie und Biotechnologie.
- 20 32. Verwendung von Glaskeramikpulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Pflege.
33. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Displays.
- 25 34. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich der Medizintechnik.
- 30 35. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 im Bereich von Krankenhäusern und Praxen.

36. Verwendung von Glaspulvern hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25 bis 28 als Glasböden in Kühlgeräten, insbesondere Kühlschränken.

Antimikrobielle Glasoberflächen von Glaspulvern

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein wasserunlösliches Silikatglaspulver, wobei das Silikatglaspulver Glaspartikel mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO_2	20 - 80
Na_2O	5 - 30
K_2O	0 - 5
P_2O_5	0 - 15
B_2O_3	0 - 10
CaO	4 - 30
MgO	0 - 8
Al_2O_3	0 - 7
Fe_2O_3	0 - 2

sowie übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

10

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Glaspartikel wenigstens eine der nachfolgenden Komponenten

15

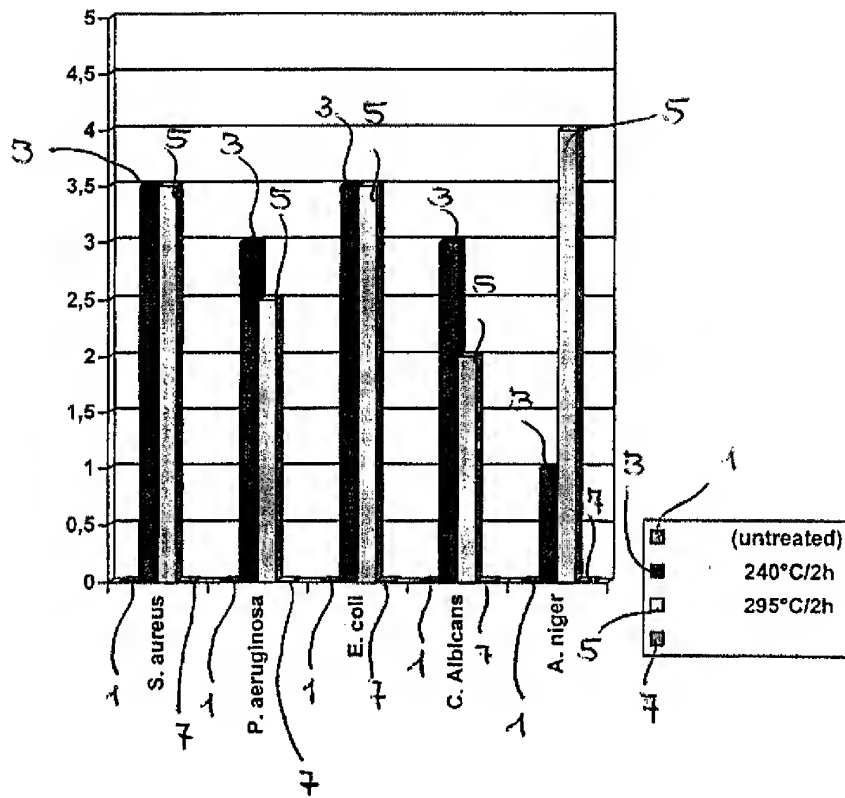
ZnO
 AgO
 CuO
 CeO_2
 GeO_2
 TeO_2

20

enthalten, wobei diese Komponenten in den oberflächennahen Bereichen der Glaspartikel angereichert sind.

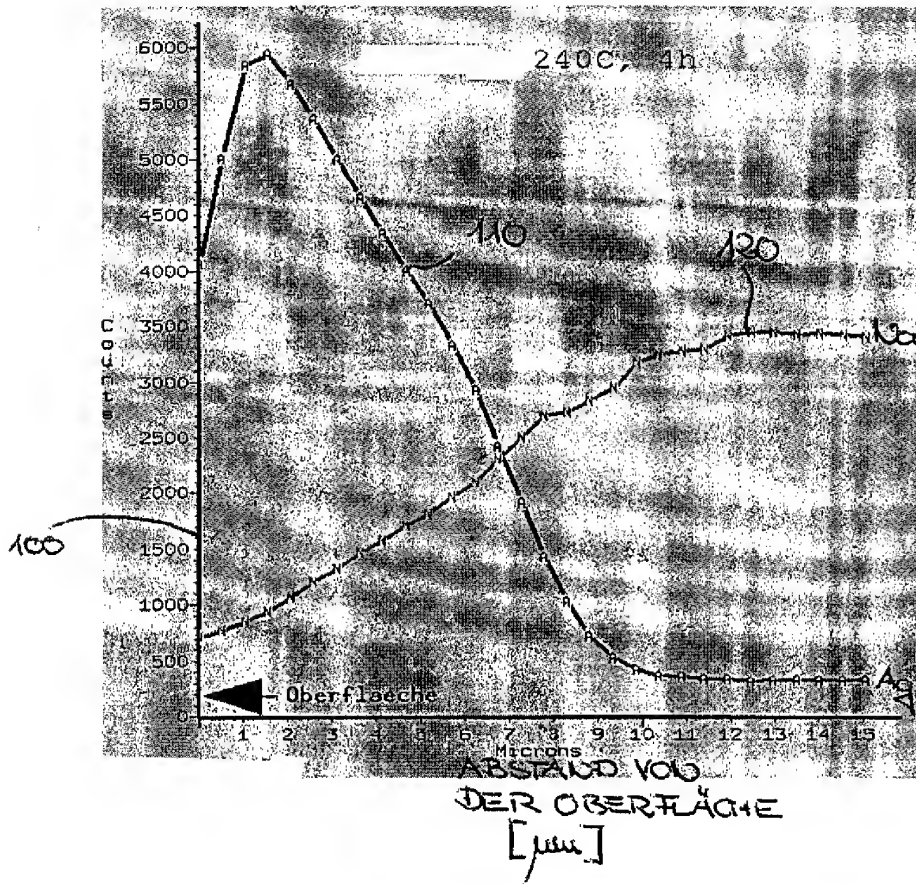
Figur 1:

Hemmhoftest:



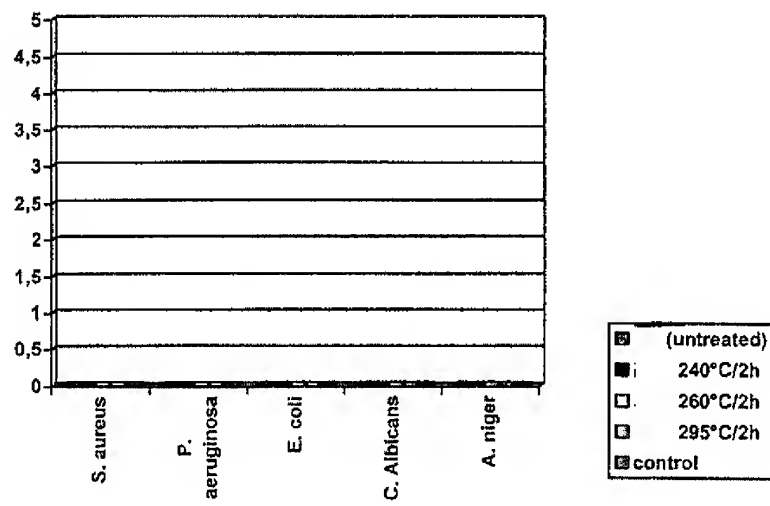
Figur 2:

EMP (Mikrosonde) Tiefenprofil, Konzentrationsprofil Ag und Na

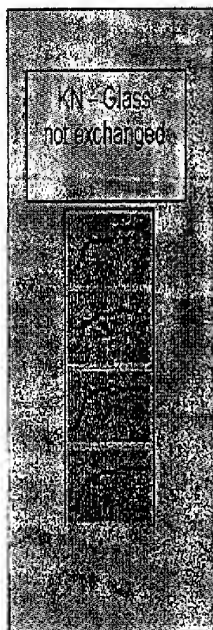


Figur 3:

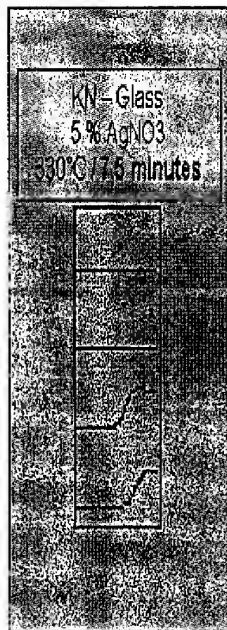
Hemmhoftest:



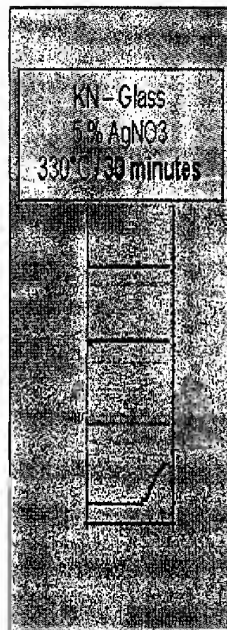
Figur 4:



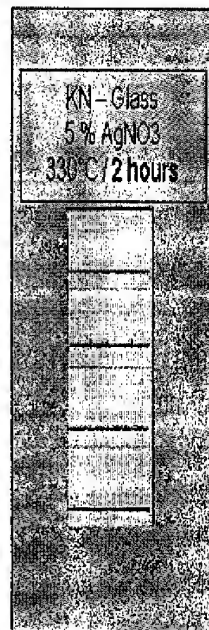
Figur 4a



Figur 4b



Figur 4c



Figur 4d

Figur 5:

EMP (Mikrosonde) Linienprofil, Konzentrationsprofil Ag und Na (Ausf. 2):

